REGENERATED CELLULOSE MOULDING AND PROCESS FOR PRODUCING IT

Publication number: EP0789790

Publication date: 1997-08-20

Inventor: MEISTER FRANK (DE); MICHELS CHRISTOPH (DE); KRAMER HORST (DE)

Applicant: OSTTHUERINGISCHE MATERIALPRUEF (DE)

Classification:

- international: ***C08B1/00; C08J3/09; C08J5/18; C08L1/02; C08L1/06; D01F2/00; D06M13/123; D06M13/395; D06M13/432;*** **C08B1/00; C08J3/02; C08J5/18; C08L1/00; D01F2/00; D06M13/00;** (IPC1-7): D01F2/00; C08J5/18; C08L1/02; C08L1/02

- European: C08B1/00B; C08J3/09B4; C08J5/18; C08L1/02; C08L1/06; D01F2/00; D06M13/123; D06M13/395; D06M13/432

Application number: EP19950936420 19951031

Priority number(s): WO1995DE01535 19951031; DE19944439149 19941103; DE19951001290 19950118; DE19951007990 19950307

Also published as:

- WO9614451 (A1)
- US5792399 (A1)
- EP0789790 (A0)
- EP0789790 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for EP0789790

Abstract of corresponding document: **US5792399**

PCT No. PCT/DE95/01535 Sec. 371 Date Apr. 28, 1997 Sec. 102(e) Date Apr. 28, 1997 PCT Filed Oct. 31, 1995 PCT Pub. No. WO96/14451 PCT Pub. Date May 17, 1996A molding, particularly a fiber or foil molding, of cellulose regenerated by an amino-oxide process provides that the cellulose contains 0.02 to 30% mass of a polyalkylene imine derivative. In addition to improved stabilization of the molding compound, the molding or fiber exhibits improved properties, such as an anion exchange capacity, fungistatic properties and an improved hydroblast resistance.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [6] :
D01F 2/00, C08J 5/18, C08L 1/02 // 1:02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14451

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01535

(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Oktober 1995 (31.10.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 39 149.8	3. November 1994 (03.11.94)	DE
195 01 290.9	18. Januar 1995 (18.01.95)	DE
195 07 990.6	7. März 1995 (07.03.95)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Breitscheidstrasse 97, D-07407 Rudolstadt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MEISTER, Frank [DE/DE]; Wittenberger Strasse 23, D-06132 Halle (DE). MICHELS, Christoph [DE/DE]; Gabelsberger Strasse 7, D-07407 Rudolstadt (DE). KRAMER, Horst [DE/DE]; Caspar-Schulte-Strasse 23, D-07407 Rudolstadt (DE).

(74) Anwalt: FECHNER, J.; Im Broeltal 118, D-53773 Hennef (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CZ, FI, KR, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: REGENERATED CELLULOSE MOULDING AND PROCESS FOR PRODUCING IT

(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER AUS REGENERIERTER CELLULOSE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The moulding, especially a fibre or foil, of cellulose regenerated by the amino-oxide process, is characterized in that the cellulose contains 0.02 to 30 % mass of a polyalkylene imine derivative. Besides the stabilisation of the moulding compound, the mouldings/fibres exhibit improved properties like anion exchange capacity, fungistatic properties and improved hydroblast resistance.

(57) Zusammenfassung

Der Formkörper, insbesondere eine Faser oder Folie, aus nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierter Cellulose ist dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose 0,02 bis 30 Masse-% eines Polyalkyleniminderivats enthält. Neben der Stabilisierung der Formmasse ergeben sich verbesserte Eigenschaften der Formkörper/Fasern, wie Anionenaustauscheigenschaft, fungistatische Eigenschaft und verbesserte Naßscheuerbeständigkeit.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Formkörper aus regenerierter Cellulose und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft Formkörper, insbesondere Fasern oder Folien, aus nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierter Cellulose und ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper.

Es ist bekannt, cellulosische Form- und Spinnmassen durch Lösen von Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid, und einem Nichtlösungsmittel für Cellulose, vorzugsweise Wasser, herzustellen. Durch die Verformung zu Fäden bzw. Formkörpern, Orientieren und Regenerieren der Cellulose erhält man Produkte mit vielfältiger Anwendbarkeit im textilen und nichttextilen Bereich (W. Berger, "Möglichkeiten und Grenzen alternativer Celluloseauflösung und -verformung", Lenzinger Berichte 74(1994) 9, Seiten 11-18).

Weiterhin sind Versuche bekannt, durch Zumischen von polymeren Zweitkomponenten die Eigenschaften der Celluloseprodukte zu verändern. Beschrieben wurden Zusätze von in dem Aminoxid löslichen aliphatischen und aromatischen Polyamiden und von Polyacrylnitril (B. Morgenstern, "Polymermischungen auf Cellulosebasis - ein Weg zur Eigenschaftsmodifizierung", Vortrag, Internationales Symposium Rudolstadt, 7./8. September 1994). Diese Zumischungen führten bisher zu keinen signifikanten Änderungen im Eigenschaftsbild der Celluloseprodukte.

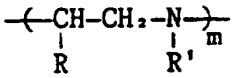
Es ist ferner bekannt, daß durch Zumischen geringer Mengen niedermolekularer Substanzen mehr oder minder deutliche Verbesserungen der Stabilität der cellulosischen Form- und Spinnmassen

erreicht werden. Diese Verbindungen sind solche mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, die mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen und mindestens zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthalten (EP 0047919, DD 229708, DE 4106029). Weiterhin sollen stickstoffhaltige Substanzen, wie Harnstoff, Hydroxylamin, Hydrazin, schwefelhaltige Substanzen, wie Sulfite, Thiosulfate und Thioharnstoff, und kohlenstoffhaltige, reduzierend wirkende Substanzen, wie Aldehyde und Zucker, analog wirken (DD 158656). Ferner ist es bekannt, die Cellulosefäden bzw. -fasern nach dem Verformen der cellulosischen Spinnmasse und Regenerieren der Cellulose mit bi- bzw. mehrfunktionellen Verbindungen, wie Dicarbonsäuren, Methylolverbindungen und Cyanurchlorid, die mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren, zu behandeln. Die damit erreichte Vernetzung soll zu einer erhöhten Naßscheuerbeständigkeit der Cellulosefäden und -fasern führen. Ein wesentlicher Nachteil dieser direkten Vernetzung der Cellulosemoleküle besteht in einer deutlichen Zunahme der Sprödigkeit, die eine textile Verarbeitung der Fasern signifikant erschwert oder ganz unmöglich macht. Schließlich ist es bekannt, für die Ausrüstung reiner Baumwollgewebe auch Diisocyanate einzusetzen. Hierbei werden jedoch nicht die mit N-Methylol-Verbindungen erzielbaren Eigenschaften erreicht (Textilveredelung 20, (1985) S. 44).

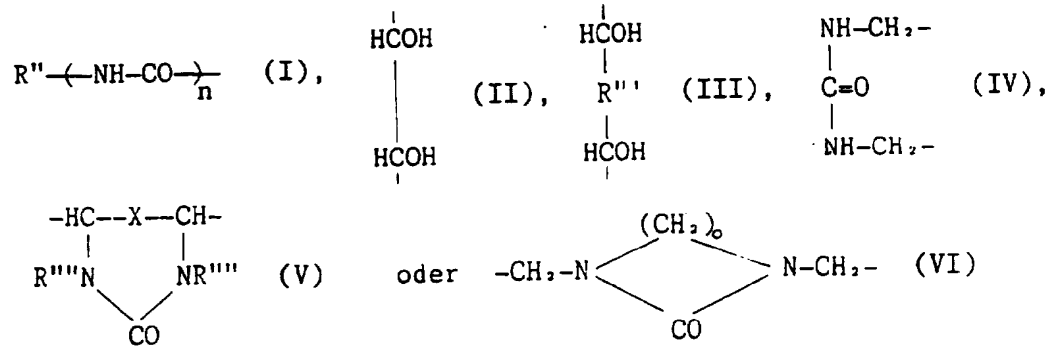
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Formkörper, insbesondere eine Faser oder Folie, aus nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierter Cellulose zu schaffen, der im Vergleich zu den herkömmlichen, nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellten Formkörpern aus Regeneratcellulose neue vorteilhafte Eigenschaften aufweist. Darüber hinaus sollen Formkörper aus nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierter Cellulose geschaffen werden, die gegenüber den bekannten, nach diesem Verfahren hergestellten Formkörpern verbesserte Eigenschaften haben. Insbesondere sollen die neuen Formkörper Anionenaustauscheigenschaften und fungistatische Eigenschaften haben. Darüber hinaus soll das Absorptions-

vermögen für Farbstoffe verbessert und verbreitert werden. Weiter ist es Ziel der vorliegenden Erfindung, Formkörper, insbesondere Fasern und Folien, aus regenerierter Cellulose mit verbesserter Naßscheuerbeständigkeit zu schaffen. Ferner sollen nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellte Cellulose-Formkörper, wie Fasern und Folien, geschaffen werden, deren Cellulose im Verfahrensgang einen geringeren Polymerabbau erfährt als die nach herkömmlichen Aminoxid-Verfahren hergestellten Cellulose-Formkörper. Schließlich soll ein nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierter Cellulose-Formkörper geschaffen werden, der durch Einsparung an Aminoxid, insbesondere an N-Methylmorpholin-N-oxid kostengünstiger herstellbar ist. Ferner soll auch ein Formkörper aus regenerierter Cellulose geschaffen werden, der neben der verbesserten Naßscheuerbeständigkeit auch einen guten Weißgrad aufweist.Außerdem soll die für die Herstellung des Cellulose-Formkörpers eingesetzte Cellulose-Lösung ohne Abtrennung beträchtlicher Wassermengen gebildet werden. Schließlich soll die Herstellung dieser Lösung einen verringerten Energieeinsatz erfordern.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Formkörper erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Cellulose 0,02 bis 30 Masse-% eines Polyalkyleniminderivats der Formel



enthält, in der m eine ganze Zahl in dem Bereich von 20 bis 20 000 ist, R Wasserstoff oder Methyl und R' Wasserstoff oder eine noch an wenigstens ein Stickstoffatom eines anderen Moleküls des Polyalkyleniminderivats gebundene Gruppe der Formeln



bedeuten, in der R" eine Alkylen- oder Arylengruppe mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen, R'" Polyethylendiol (Polyethoxy), R"" Wasserstoff oder Alkyl und X eine Einfachbindung oder Methylen, n eine ganze Zahl von 2 bis 4 und o eine ganze Zahl $\geq$ 2 bedeuten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Formkörper gegenüber solchen aus nach dem herkömmlichen Aminoxid-Verfahren gebildeter Regeneratcellulose neue und verbesserte Eigenschaften hat. Die an die Cellulose nicht gebundenen, aber in ihr Netzwerk eingebauten Ethyleniminketten verleihen dem Formkörper die Eigenschaft eines hochaktiven Anionenaustauschers. Die Austauschkapazität hängt von dem Gehalt der Cellulose an Ethyleniminderivat ab, liegt aber generell höher als bei herkömmlichen Anionenaustauschern. Beispielsweise hat der erfindungsgemäße Formkörper mit 10 Masse-% Ethyleniminderivat die 6-fache Austauschkapazität wie ein herkömmlicher Anionenaustauscher. Der erfindungsgemäße Formkörper hat ein verbessertes Absorptionsvermögen für Farbstoffe. So können beispielsweise Säurefarbstoffe eingesetzt werden, die sich sonst nur zur Anfärbung von natürlichen oder synthetischen Amidfasern eignen. Weiter hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Fasern, Folien und anderen Formkörper fungistatisch wirksam sind. Nachgewiesen wurde diese Wirksamkeit an den pathogenen Pilzen Trichophyton mentagrophytis, Epidermophyton floccosum und Fusarium oxysporum.

Die vernetzte Regeneratcellulosefaser der Erfindung zeichnet sich ferner durch eine beträchtliche Verbesserung der Naßscheuerbeständigkeit aus. Bekanntlich hat die nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierte Cellulosefaser verfahrensbedingt eine Kristallstruktur, die bei Belastung im nassen Zustand zu verstärkter Fibrillierung neigt. Damit verbunden ist eine Herabsetzung der Naßscheuerbeständigkeit. Diese nachteilige Eigenschaft der "Aminoxidfaser" schränkt die Einsatzbreite dieser Faser im textilen Bereich ein. Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß die Naßscheuerbeständigkeit wesentlich verbessert wird, wenn die nach

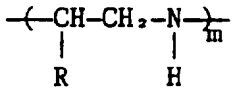
dem Aminoxid-Verfahren gebildete Regeneratcellulose durch bi- oder polyfunktionelles Alkylenisocyanat vernetztes Polyethylenimin enthält. So hat sich z.B. gezeigt, daß die Naßscheuerbeständigkeit der nach dem Aminoxid-Verfahren hergestellten Regeneratcellulose etwa um den Faktor 30 verbessert wird, wenn die Cellulose etwa 5 Masse-% des Ethyleniminderivats enthält. Der bevorzugte Gehalt der Regeneratcellulose an Ethyleniminderivat liegt in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%.

In den oben genannten Vernetzungsmitteln der Formeln (II) bis (VI) bedeuten vorzugsweise o eine ganze Zahl von 2 bis 6, R"' Polyethylendiol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 100 und R"" Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Cellulose-Formkörper mit dem erfindungsgemäß vernetzten Polyalkylenimin-derivat zeigen eine erhebliche Steigerung der Naßscheuerbeständigkeit im Vergleich zu in gleicher Weise hergestellten Cellulose-Formkörpern ohne vernetztes Polyalkylenimin. Dabei steigt die Naßscheuerbeständigkeit je nach Art des verwendeten Vernetzungsmittels und seiner Konzentration beispielsweise auf das 16 bis 70-fache der Naßscheuerbeständigkeit des Cellulose-Formkörpers ohne vernetztes Polyalkylenimin. Infolge der Vernetzung nimmt die Versprödung des Cellulose-Formkörpers zu; sie bleibt aber in einem tolerierbaren Bereich.

Besonders geeignete Cellulose-Formkörper, insbesondere Fasern, erhält man, wenn die vernetzende Gruppe R' 1,3-Dimethylenpropylen-harnstoff (obige Formel (V) mit n = 3) oder 1,3-Dimethylethylen-4,5-diyl-harnstoff (obige Formel (IV) mit X = Einfachbindung und R"" = $-CH_3$) ist.

Die Aufgabe wird verfahrensmäßig gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, insbesondere Fasern, Filamenten und Folien, nach dem Trocken-Naßextru-

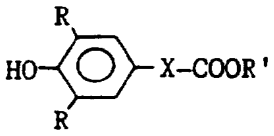
sionsverfahren durch Bilden einer Polymerlösung mit 5 bis 25 Masse-% Cellulose, 85 bis 65 Masse-% eines tertiären Aminoxids, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid, und 8 bis 16 Masse-% eines Nichtlösungsmittels für Cellulose, vorzugsweise Wasser, Verformen dieser Polymerlösung durch Pressen der Lösung durch Formdüsen, Verziehen des gebildeten Lösungsstrahls in einem nichtausfällenden Medium zwischen dem Düsenaustritt und dem Eintritt in ein Fällbad, Ausfällen des Cellulose-Formkörpers, Nachbehandeln und Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymerlösung mit 0,02 bis 30 Masse-% Polyalkylenimin der Formel



einsetzt, in der R Wasserstoff oder Methyl und m eine ganze Zahl in dem Bereich von 20 bis 20 000 bedeuten, und einen Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper ausfällt.

Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit des Ethyleniminderivats nicht nur die Formkörpereigenschaften verbessert, sondern auch bei der Herstellung der Formkörper durch die Erhöhung der Stabilität der Polymerlösung Vorteile bringt. Der Celluloseabbau bei der Herstellung und der damit einhergehenden thermischen Belastung der Polymerlösung wird durch die Anwesenheit des Polyethylenimins stark gehemmt. Bei einstündiger Temperung bei 90°C zum Beispiel steigt die Nullscherviskosität bei 1 Masse-% Polyethylenimin auf über das 6-fache und bei 0,1 Masse-% Polyethylenimin noch auf das 3,7-fache der Nullscherviskosität der iminfreien Polymerlösung. Darüber hinaus konnte gefunden werden, daß auch die Zersetzung des Aminoxids in der Polymerlösung unter der genannten thermischen Belastung durch den Imingehalt ganz wesentlich verringert wird. Beispielsweise sinkt die Zersetzung des N-Methylmorpholin-N-oxids in der Polymerlösung auf etwa 7% bei Zusatz von 1 Masse-% Ethyleniminderivat und auf 17% bei einem Zusatz von 0,01 Masse-% Ethyleniminderivat, verglichen mit der Zer-

setzung des N-Methylmorpholin-N-oxids in einer Polymerlösung ohne einen solchen Zusatz. Damit ist die stabilisierende Wirkung auf N-Methylmorpholin-N-oxid durch den erfindungsgemäßen Formkörperbestandteil wesentlich stärker als durch die bekannten Stabilisatoren des 4-Hydroxyphenylcarbonsäuretyps. Schließlich hat sich auch gezeigt, daß die Hemmung des Polymerabbaus der Cellulose durch die Stabilisatoren des genannten Typs bei Form- und Spinnmassen mit dem erfindungsgemäßen Zusatz an Polyethylenimin wesentlich stärker ist als bei an Polyethylenimin freien Formmassen. Die bekannten Stabilisatoren des genannten Typs können daher in den Polymerlösungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper in geringerer Konzentration eingesetzt werden als in Formmassen, die frei von Polyethylenimin sind. Dieser wahlweise Zusatz des genannten Stabilisators erfolgt in einer Menge in dem Bereich von 0,01 bis 0,5 Masse-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,1 Masse-%. Geeignete Stabilisatoren des genannten Typs sind Verbindungen der allgemeinen Formel



(2)

worin R Wasserstoff, Hydroxyl oder Alkyl mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und X Ethylen oder eine direkte Einfachbindung bedeuten.

Obwohl die Polyethylenimin-Kettenmoleküle keine reaktive Bindung mit den Molekülen der regenerierten Cellulose eingehen, ist ihre Einbindung in das Cellulosenetzwerk so intensiv, daß ein nachträgliches Herauslösen, z.B. durch mehrstündiges Behandeln mit heißem Wasser nicht möglich ist. Die neuen und verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper sind daher waschbeständig.

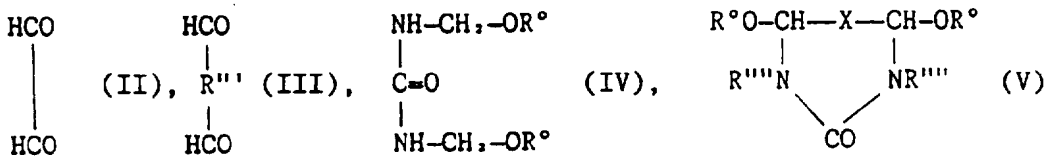
Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen

Verfahrens behandelt man den Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper in Gegenwart von Wasser mit wenigstens einem Polyisocyanat der Formel

$$R''-(-NCO)_n$$

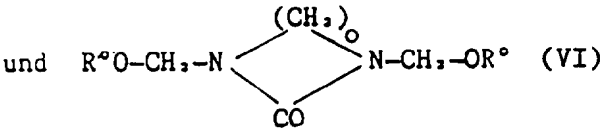
in der R" einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeuten. Insbesondere ist der aliphatische oder aromatische Rest Alkylen bzw. Arylen und ist n die Zahl 2. Insbesondere erfolgt diese Behandlung zwischen der Ausfällung und der Trocknung des ausgefällten Formkörpers.

Bei einer anderen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man
den Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper in Gegenwart von Wasser mit einem mit den Iminogruppen des Polyalkylenimins reagierenden Mittel aus der Gruppe mit den Formeln



(II), (III), (IV), (V)

und



(VI)

in denen o, R"', R"" und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R° Wasserstoff oder Methyl bedeutet, behandelt und durch Erhitzen auf eine Temperatur in dem Bereich von 95 bis 125 °C in Gegenwart eines Katalysators das Polyalkylenimin vernetzt. Die Behandlung und Vernetzung erfolgt vorzugsweise zwischen der Ausfällung des Cellulose-Formkörpers und der endgültigen Trocknung. So kann die Behandlung in einen Avivagebad durchgeführt werden, das das Vernetzungsmittel und den Katalysator enthält. Der Behandlungszeitraum kann in dem Bereich von 0,5 bis 30 Minuten liegen. Der Vernetzungsdauer bei der erhöhten Temperatur liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1 bis 3 Minuten.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhitzt man den Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper auf eine Temperatur in dem Bereich von 100 bis 110 °C. Im Vergleich zur Umsetzung cellulosischer OH-Gruppen mit Methylolgruppen enthaltenden Verbindungen kann die erfindungsgemäße Vernetzung bei tieferer Reaktionstemperatur durchgeführt werden, und es ergibt sich eine geringere Versprödung der Cellulosefaser.

Zweckmäßig setzt man als Katalysatoren sauer wirkende Salze der Metalle der 2. und/oder 3. Haupt- bzw. Nebengruppe des Periodischen Systems ein. Geeignete Salze sind Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Magnesiumchlorid und Magnesiumacetat.

In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist zur Bildung der Polymerlösung vorgesehen, daß man

a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wässrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt,

b) die vorbehandelte Cellulose von der Flotte abtrennt, und

c) die abgetrennte Cellulose in eine Schmelze mit einem Molverhältnis N-Methylmorpholin-N-oxid zu Wasser in dem Bereich von $1:\leq 1{,}2$ bis $1:\geq 0{,}8$ einträgt und bis zum vollständigen Lösen schert.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Auflösung von Cellulose in N-Methylmorpholin-N oxid Monohydrat wesentlich erleichtert wird, wenn die Cellulose erfindungsgemäß enzymatsich vorbehandelt ist. Die vorbehandelte Cellulose kann daher direkt in die Schmelze des NMMNO-Monohydrats, die geringe Überschußmengen Wasser oder NMMNO enthalten kann, gelöst werden, ohne daß man den Umweg über eine wässrige NMMNO-Lösung mit hohem Wasseranteil (z.B. 40% Waser) nehmen muß. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist in der

Stufe c) vergleichsweise wenig Wasser zu verdampfen. Hierdurch und durch die wesentliche Verkürzung der Lösungszeit für die Cellulose ergibt sich eine Verringerung der Energieverbrauchs und des apparativen Aufwands für die Lösungsstufe.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man in der Stufe c) ein durch Konzentrierung des bei der Verspinnung der Celluloselösung angefallenen Spinnbades erhaltenes Konzentrat ein. Die Konzentrierung des Spinnbades z.B. durch Eindampfung in einer Mehrstufen-Verdampferanlage unmittelbar bis zum Monohydrat oder noch weiter läßt sich wesentlich energiesparender und für das NMMNO schonender durchführen als wenn die Konzentrierung von z.B. 60 auf 87 Masse-% NMMNO in der Lösestufe aus der hochviskosen Cellulosesuspension bzw. -lösung erfolgt. Zweckmäßigerweise wird das Konzentrat auf wenigstens 86,7 Masse-% NMMNO, d.h. bis wenigstens zur Monohydratstufe konzentriert. Eine möglichst hohe Konzentrierung erscheint dann zweckmäßig, wenn die in Stufe b) abgetrennte Cellulose noch erheblich Feuchtigkeitsanteile enthält. In diesem Falle wird man die Cellulose in eine möglichst wasserarme Schmelze eintragen deren Molverhältnis NMMNO:H_2O zweckmäßigerweise $1:\leq 1$ ist.

Zweckmäßigerweise führt man die Auflösung der Cellulose in der Stufe c) bei einer Temperatur in dem Bereich von 72 bis 95°C durch. Die am meisten bevorzugten Temperaturen liegen zwischen 80 und 90°C.

Vorzugsweise entgast man die Cellulosesuspension während des Lösevorgangs unter Vakuum. Die in Stufe c) gegebenenfalls abzuführenden geringen Wassermengen werden dadurch schnell und unter Schonung des Lösungsmittels entfernt.

Die Vorbehandlung wird vorzugsweise mit einem Cellulasegehalt in derFlotte in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 Masse-% durchgeführt. Die bevorzugte Vorbehandlungstemperatur liegt in dem Bereich von

30 bis 60°C. Im allgemeinen führt man die Vorbehandlung mit einem Flottenverhältnis Cellulose/Wasser in dem Bereich von 1:3 bis 1:30 durch. Der pH-Wert liegt bevorzugt in dem Bereich von 4,5 bis 8. Die Abtrennung der enzymatisch vorbehandelten Cellulose von der Flotte kann z.B. durch Abpressen oder Zentrifugieren erfolgen.

Um die Wirksamkeit der enzymatischen Vorbehandlung zu steigern, kann man die Cellulose vor der Vorbehandlung unter Scherung in Wasser aufschlagen. Die Cellulasen können bei dieser Vorstufe in der Flotte bereits enthalten sein, oder sie können erst nach dem Aufschlagen der Flotte zugesetzt werden. Durch die Vorstufe wird die enzymatische Aktivierung des Cellulose begünstigt und die Dauer der enzymatischen Vorbehandlung verkürzt. Vorzugsweise liegt die Dauer der enzymatischen Vorbehandlung in dem Bereich von 0,2 bis 3 Stunden, insbesondere in dem Bereich von 0,75 bis 2,0 Stunden. Als Enzym können im Handel erhältliche Cellulasen, z.B. Rucolase der Fa. Rudolph Chemie oder Roglyr 1538 der Fa. Rotta GmbH eingesetzt werden.

Zweckmäßigerweise führt man die in Stufe b) abgetrennte Flotte nach Ergänzung des verbrauchten Enzyms in die Stufe a) zurück, wodurch die Kosten für das Enzym minimiert werden. Die weitgehend von der Flotte abgetrennte Cellulose wird kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Schmelze aus NMMNO und H_2O eingetragen. Die erhaltene homogene Lösung kann unmittelbar zum Verspinnen zu Fäden eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert. Zur Beurteilung der stabilisierenden Wirkung des Polyethylenimins auf den Polymerabbau und Aminoxid-Zersetzung diente die Bestimmung der Nullscherviskosität durch Aufnahme der Fließkurve und deren Auswertung nach dem "Carreau"-Ansatz bzw. die Bestimmung der wasserdampfflüchtigen Basen in der getemperten Polymerlösung.

1. Bestimmung der Nullscherviskosität

In ein Rotationsviskosimeter mit Kegel/Platte-System werden 2,5 g Polymerlösung eingefüllt und bei einer Massetemperatur von

95°C die Schubspannung in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit im Bereich von 0,01 bis 1,5 1/s gemessen. Die Fließkurve wird automatisch nach der Gleichung (1) ausgewertet

$$\eta_0 = \eta_T (1+b\dot{\gamma})^c \qquad (1)$$

2. Bestimmung der wasserdampfflüchtigen Basen

Aus einer Mischung von 20 bis 100 g Polymerlösung und 100 g Wasser werden mittels Wasserdampf die durch Aminoxidzersetzung entstandenen flüchtigen Basen abdestilliert, in 0,1 n Schwefelsäure aufgefangen und durch konduktometrische Rücktitration mit 0,05 n Natronlauge bestimmt. Die Berechnung erfolgt als N-Methylmorpholin.

Beispiel 1

In einem Kneter werden 600 g wässrige 65%ige N-Methylmorpholin-N-oxid-Lösung (NMMNO), die 5 g Polyethylenimin (PEI) einer Molmasse von etwa 50.000 enthält, vorgelegt und 45 g enzymatisch vorbehandelte Cellulose (Fichtenzellstoff Cuoxam-DP 590) zugegeben. Bei 85°C und einem Vakuum von 20 mbar werden während 30 Minuten 150 g Wasser abdestilliert. Es entsteht eine hellgelbe, von Faserresten freie Lösung mit einem Brechungsindex von 1,4830 bei 50°C. Die Polymerlösung besteht aus 9% Cellulose, 1% PEI und 90% NMMNO-Monohydrat und kann unmittelbar zur Verspinnen eingesetzt werden.

Beispiele 2a bis 2d

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch die Polymerlösung 2,5 g, 0,5 g, 0,1 g bzw. 0,05 g PEI enthielt.

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, wobei aber in der Polymerlösung anstelle der 5 g PEI nur 0,1 g PEI und 0,1 g 3-(3,5 tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure enthalten waren.

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, wobei aber in der Polymerlösung anstelle der 5 g PEI nur 0,1 g PEI und 0,05 g Gallussäurepropylester enthalten waren.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Im Vergleichsbeispiel 1 wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch ohne Zusatz von PEI. In den Vergleichsbeispielen 2 und 3 wurde ohne Zusatz von PEI, jedoch mit Zusatz von 0,1 g 3-(3,5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure bzw. 0,05 g Gallussäurepropylester gearbeitet.

Die Polymerlösungen nach den Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden eine Stunde bei 90°C getempert. Dann wurde die Nullscherviskosität und der Gehalt an flüchtigen Basen bestimmt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 1.

TABELLE 1

Beispiel oder Vergleichsbeispiel	PEI %[1]	Verb. d. Formel 2 %[1]	η_0 Pa·s	Flücht. Basen %[2]
1	1,0	-	4210	0,08
2a	0,5	-	3880	0,09
2b	0,1	-	2550	0,10
2c	0,02	-	2100	0,13
2d	0,01	-	1640	0,20
3	0,02	0,02	3090	0,11
4	0,02	0,01	4680	0,06
V1	-	-	680[3]	1,17
V2	-	0,02	1980	0,64
V3	-	0,01	2620	0,46

1) bezogen auf die Form- und Spinnmasse
2) bezogen auf den gesamten NMMNO-Anteil
3) Cuoxam-DP 405

Beispiel 5

Die Polymerlösung aus Beispiel 2a wird über eine Spinnpumpe einer Spinndüse (D = 70 um; L/D = 1) mit 1200 Kapillaren zugeführt und zu Fäden verformt, im Verhältnis 1:2,9 im Luftspalt verzogen, die Cellulose in wässriger NMMNO-Lösung ausgefällt und das NMMNO ausgewaschen. Die Fäden durchlaufen während 2 Minuten ein Bad aus einer wässrigen Flotte, die 1 % Hexamethylendiisocyanat-Kaliumhydrogensulfit-Addukt enthält. Anschließend werden die Fäden gewaschen, gebleicht, präpariert, zu Stapeln geschnitten und getrocknet.

Beispiel 6

Es wird wie in dem Beispiel 5 gearbeitet, jedoch die Polymerlösung aus Beispiel 4 eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 4

Es wird wie in Beispiel 5 gearbeitet, jedoch die Polymerlösung aus dem Vergleichsbeispiel 3 eingesetzt.

Es wurden die textilmechanischen Parameter der nach den Beispielen 5 und 6 und dem Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Fasern bestimmt. Außerdem wurde die Naßscheuerbeständigkeit nach der Methode von K.P. Mieck u.a. bestimmt, vergl. Lenzinger Berichte, 74 (1994) 9, S. 61-68. Die ermittelten Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

Parameter	Beisp. 5	Beisp. 6	Vergleichsbeisp. 4
PEI-Gehalt %	5,3	0,22	-
Feinheit dtex	1,70	1,72	1,70
Reißfestigkeit cN/tex	45,2	44,7	42,8
Reißdehnung %	11	11	12
Schlingenfestk.cN/tex	8,4	10,6	17,2
Naßscheuerbest. Touren	3550	570	12

Beispiel 7

Eine Polymerlösung entsprechend Beispiel 1 wird nach Beispiel 5 ohne die Nachbehandlung mit Hexamethylendiisocyanat-Kaliumhydrogensulfit-Addukt zu Cellulosefasern der Feinheit 1,7 dtex versponnen, zu Stapeln von 30 mm Länge geschnitten und auf eine Endfeuchte von ca. 80% getrocknet. 1 kg getrocknete Faser enthält 2,3 Mol austauschaktive Gruppen und eine rechnerische Oberfläche von etwa 220 m^2. Zur Reinigung eines mit Farbstoff beladenen Abwassers werden 10 g Fasern in einer G1-Fritte vorgelegt und das Abwasser mit einer Geschwindigkeit von 12 cm/min durchgeleitet. Nach Durchfluß von 9,2 l Abwasser ist eine leichte Verfärbung des Eluats zu beobachten. Die Faser ist erschöpft.

Vergleichsbeispiel 5

Es werden 10g eines Harzes, das 0,9 Mol aktive $-N(CH_3)_2$-Gruppen pro kg enthält, in die G1-Fritte gefüllt. Es wird das gleiche Abwasser wie in Beispiel 7 mit der gleichen Geschwindigkeit durchgeleitet. Bei einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 1 mm und annähernd gleicher Dichte beträgt die rechnerische Oberfläche des Harzes nur ca. 4 m^2. Das Eluat ist nach einem Durchfluß von 1,5 l leicht gefärbt; das Harz ist erschöpft. Das Kapazitätsverhältnis zu der Faser nach Beispiel 7 beträgt ca. 1:6.

Beispiel 8

Eine Polymerlösung nach Beispiel 2b wird entsprechend Beispiel 5 versponnen und auf ihre fungistatische Wirkung geprüft. Diese Prüfung erfolgt in Petrischalen, die als Nährboden Sabourand-2% Glucose-Agar (Merck) enthalten. In Ronden von 25 mm Durchmesser wird eine definierte Menge von desinfizierten Fasern aufgelegt und mit einer Sporensuspension von 10^6 Trichophyton mentagrophytis bzw. Epidermophyton floccosum bzw. Fusarium oxysporum pro ml physiologische Kochsalzlösung beimpft und im Brutschrank bei 28 ± 1°C und 96 bis 97% relativer Luftfeuchtigkeit bebrütet. Die Beurteilung des Mycelwachstums erfolgt visuell nach Noten 1 bis 3 nach jeweils 1, 3, 7 und 14 Tagen. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 3.

Vergleichsbeispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 8 gearbeitet, wobei aber eine Faser eingesetzt wurde, die nach Vergleichsbeispiel 4 ersponnen wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 3

Bebrütungsdauer Tage	Vergleichsbeispiel 6			Beispiel 8		
	TM	EF	FO	TM	EF	FO
1	2	0	1	0	0	0
3	2-3	2-3	3	0	0	0
7	3	3	3	0	0	1
14	3	3	3	1	0	2

0 = kein Bewuchs; 1 = dünnes Mycel; 2 = dünnes flaumiges Mycel oder einzelne Kolonien; 3 = dichtes flaumiges Mycel oder viele Kolonien

Beispiel 9

In einen beheizbaren Rührbehälter werden kontinuierlich N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO-MH), das 0,163 % Polyethylenimin (Molmasse 50 000) enthält, und enzymatisch aktivierte Cellulose (Eukalyptuszellstoff, Cuoxam-DP 540) mit einem Wassergehalt von 50 % im Verhältnis 3,1:1 eindosiert, gemischt und auf 85 °C temperiert. Über eine Dickstoffpumpe gelangt die Mischung kontinuierlich in einen Extruder mit Vakuumentgasung. Nach dem Verdampfen von 12,2 % Wasser und vollständiger Entgasung entsteht eine homogene hellgelbe Spinnlösung der Zusammensetzung 13,86 % Cellulose, 0,14 % Polyethylenimin, 76,6 % NMMNO und 9,4 % Wasser mit einem Brechungsindex von 1,4866 bei 50°C.

Die Polymerlösung passiert mit einem Volumenstrom von 116 ml/min ein Filter, wird über eine Spinnpumpe einer Spinndüse mit 1200 Kapillaren (D = 60 um, L/D = 1) zugeführt, zu Fäden verformt, in einem Luftspalt von 6 mm Breite im Verhältnis 1:2,9 verzogen und in wässriger NMMNO-Lösung als Cellulose/PEI-Mischung ausgefällt. Der multifile Faden wird von einem Spinntrichter erfaßt und transportiert, mit 70 m/min über eine Galette abgezogen und zur Entfernung des NMMNO gewaschen.

Der Faden wird in Stapel geschnitten; die Fasern werden gebleicht, in einem Bad, das 10 g/l Glyoxal, 1 g/l Magnesiumsulfat und Avivage enthält, während 2 Minuten behandelt, abgepreßt und anschließend bei 100 bis 110 °C getrocknet und vernetzt. Die Fasern hatten eine Feinheit von 1,7 dtex. Die Naßscheuerbeständigkeit und die Schlingenreißkraft sind in der Tabelle angegeben. Die Naßscheuerbeständigkeit wurde nach der Methode von K.P.Mieck u.a. bestimmt, vergl. Lenzinger Berichte, 74 (1994) 9, S. 61-68. Die Schlingenreißkraft dient als Maß der Versprödung und sollte 6 cN/tex nicht unterschreiten.

Beispiele 10 bis 14

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit anderen Vernetzungsmitteln und anderen Vernetzungsmittelkonzentrationen. Ebenso wurde der Katalysator und die Katalysatorkonzentration variiert. Die entsprechenden Werte sind ebenfalls in der Tabelle 4 angegeben.

Vergleichsbeispiel 7

Es wurde in der gleichen Weise wird in Beispiel 1 gearbeitet. Das Avivagebad enthielt jedoch kein Vernetzungsmittel. Die ermittelten Fasereigenschaften sind ebenfalls in der Tabelle 4 angegeben.

TABELLE 4

Beispiel	Vernetzer	Konz. g/l	Katalysator	Konz. g/l	Naßscheuer-beständigkeit Touren	Schlingen-reißkraft cN/tex
9	Glyoxal	10	$MgSO_4$	1,0	380	9,8
10	Glyoxal	6	$MgSO_4$	0,5	220	10,4
11	Dimethy-lolharn-stoff	35	$MgCl_2$	8,5	750	7,2
12	1,3-Dime-thyl-4,5-dihydroxy-ethylen-harnstoff	40	$MgCl_2$	9,0	980	6,1
13	1,3-Dime-thoxypro-pylenharn-stoff	15	Mg-Acetat	2,5	630	6,9
14	Polyethy-lendiace-tal (Mol-masse ≈ 400)	20	$MgCl_2$	1,0	410	11,2
VB 7	-	-	-	-	14	14,2

Beispiele 15 bis 20

5 kg eines Fichtesulfitblattzellstoffes (α-Cellulosegehalt 96,5%, Cuoxam-DP 630 bzw. 431) werden in einem beheizbaren Turbolöser in Wasser im Flottenverhältnis 1:5 bis 1:20 aufgeschlagen, auf eine Temperatur zwischen 30 und 60°C erwärmt, unter Rühren mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf pH-Werte zwischen 4,5 und 8 eingestellt, mit 0,5 bis 3 Masse-% Enzym, bezogen auf α-Cellulose versetzt und während eines Zeitraums von 0,75 bis 2 Stunden behandelt. Die Behandlungsbedingungen für die einzelnen Beispiele sind in der Tabelle angegeben. Die enzymhaltige Flotte wird durch Zentrifugieren oder Abpressen von der Cellulose (Wassergehalt ≤50%) weitgehend abgetrennt. Die Flotte findet nach Ergänzung der Wasser- undEnzymverluste erneuten Einsatz im Turbolöser.

Beisp.	DP vor	Enzym	% Enz.	FV	pH	°C	Min.	DP nach
15	632	Rucolase[1]	3	1:20	4,5	52	60	612
16	632	Roglyr 1538[2]	1	1: 5	5.0	55	45	609
17	632	SP 424[3]	3	1:10	5,0	30	120	605
18	430	SP 424	2	1:10	5,0	55	60	385
19	430	SP 640	0,5	1:15	8,0	60	90	402
20	430	SP 431	2,5	1:20	6,0	55	60	390

[1] Produkt der Firma Rudolph Chemie
[2] Produkt der Firma Rotta GmbH
[3] Versuchsprodukte der Firma Novo Nordisk

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Abbau des Polymerisationsgrades unter den Bedingungen der enzymatischen Vorbehandlung vergleichsweise gering ist.

Beispiel 21

In einen Laborkneter mit Austragsschnecke werden bei 85°C 888 g NMMNO-Hydrat-Schmelze (Molverhältnis NMMNO:H_2O = 1:0,9; Brechungsindex bei 50°C n = 1,4788) vorgelegt und 167 g der nach Beispiel 1 erhaltenen Cellulose (Wassergehalt 40%) eingetragen. Nach 5 Minuten Rührung unter Vakuum von 20 mBar erhält man 1 kg einer homogenen, gelben und luftblasenfreien Polymerlösung aus

10% Cellulose und 90% NMMNO-Monohydrat mit einem Brechungsindex bei 50°C von 1,4810.

Die aus den Beispielen 16 bis 20 erhaltenen Cellulosen können auf analoge Art und Weise in ähnlich kurzen Zeiten in homogene Polymerlösungen überführt werden.

Beispiel 22

40 g/min nach Beispiel 17 vorbehandelte Cellulose (Wassergehalt 37,5%) werden über eine Waage kontinuierlich einem Doppelschneckenextruder (DSE, Schneckendurchmesser 25 mm) zugeführt. Über eine Förderpumpe dosiert man 219 g/min Aminoxidschmelze (Molverhältnis NMMNO:H_2O = 1:0,9) in die erste Zone des DSE, der durchgängig auf 85°C beheizt ist. Nach dem Mischen beider Komponenten gelangt die Mischung in die Entgasungszone, wo sie unter Vakuum von 15 bis 20 mBar entgast wird und überschüssiges Wasser in einer Menge von 9 g/min entfernt wird. Bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 5 Minuten verlassen 250 g/min homogene Polymerlösung (Brechungsindex n = 1,4794 bei 50°C) kontinuierlich den DSE. Die Lösung besteht aus 10% Cellulose und 90% NMMNO-Hydrat (Molverhältnis NMMNO:H_2O = 1:1,1).

Beispiel 23

Analog Beispiel 22 werden 48 g/min nach Beispiel 20 vorbehandelte Cellulose (Wassergehalt 37,5%) dem DSE zugeführt, mit 216 g/min Aminoxidschmelze (Molverhältnis NMMNO:H_2O = 1:0,9) gemischt und untergleichzeitiger Wasserabführung von 14 g/min entgast. Dem Extruder werden kontinuierlich 250 g/min homogene Polymerlösung (Brechungsindex n = 1,4813 bei 50°C) mit der Zusammensetzung 12% Cellulose und 88% Aminoxid-Hydrat (Molverhältnis NMMNO:H_2O = 1:1,05) entnommen.

Vergleichsbeispiel 8

Es werden wie in Beispiel 21 in einem Laborkneter mit Austrags-

schnecke 888 g Aminoxid-Hydrat-Schmelze (Molverhältnis NMMNO:H_2O = 1:0,9; Brechungsindex bei 50°C n = 1,4788) mit 85°C vorgelegt. Anstelle der vorbehandelten Cellulose werden 167 g Fichtesulfitblattzellstoff (α-Cellulosegehalt 96,5%, Cuoxam-DP 630) eingetragen, der in einem beheizbaren Turbolöser in Wasser im Flottenverhältnis 1:15 aufgeschlagen und dann auf einen Wassergehalt von 40% entwässert worden war. Das Gemisch wurde unter Vakuum von 20 mBar gerührt. Es zeigte folgendes Aussehen nach

1 Stunde : Wesentliche Anteile sind angequollen;

6 Stunden: Wesentliche Anteile sind gelöst;

12 Stunden: Vereinzelte ungelöste Faserreste.

Vergleichsbeispiel 9

Es wurde ebenso wie in Vergleichsbeispiel 8 gearbeitet, jedoch wurde der Zellstoff nicht aufgeschlagen, sondern einer Feinstmahlung in einer Conduxmühle unterzogen und trocken der NMMNO-Monohydrat-Schmelze zugesetzt. Das Aussehen der Mischung beim Rühren unter Vakuum von 20 mBar war nach

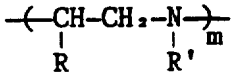
1 Stunde : Geringe Anteile sind angequollen;

6 Stunden: Wesentliche Anteile sind gequollen, geringe Anteile gelöst;

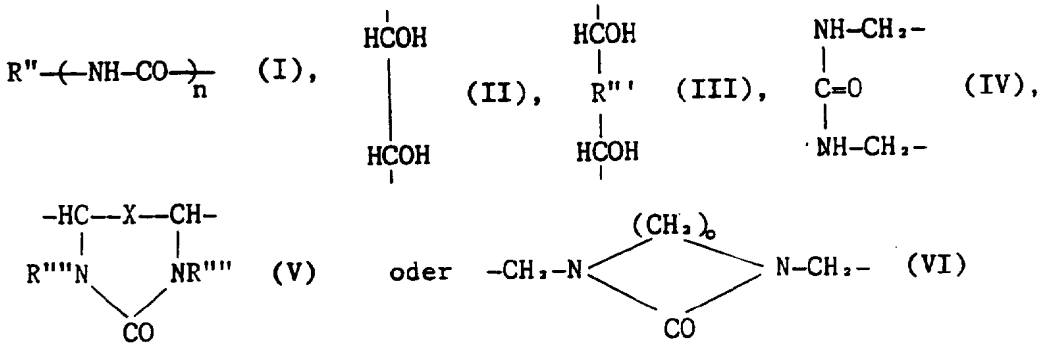
12 Stunden: Erhebliche Anteile sind noch ungelöst.

Patentansprüche

1. Formkörper, insbesondere Faser oder Folie, aus nach dem Aminoxid-Verfahren regenerierter Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose 0,02 bis 30 Masse-% eines Polyalkyleniminderivats der Formel



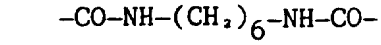
enthält, in der m eine ganze Zahl in dem Bereich von 20 bis 20 000 ist, R Wasserstoff oder Methyl und R' Wasserstoff oder eine noch an wenigstens ein Stickstoffatom eines anderen Moleküls des Polyalkyleniminderivats gebundene Gruppe der Formeln



bedeuten, in der R" eine Alkylen- oder Arylengruppe mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen, R'" Polyethylendiol, R"" Wasserstoff oder Alkyl und X eine Einfachbindung oder Methylen, n eine ganze Zahl von 2 bis 4 und o eine ganze Zahl ≥ 2 bedeuten

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose 0,1 bis 10 Masse-% des Polyalkyleniminderivats enthält.

3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R' die Gruppe

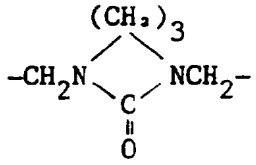


ist.

4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß m eine ganze Zahl in dem Bereich von 200 bis 5000 ist.

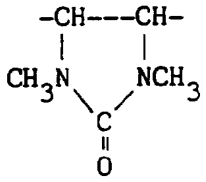
5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R Wasserstoff bedeutet.

6. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R' die Gruppe



ist.

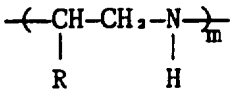
7. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R' die Gruppe



ist.

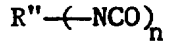
8. Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, insbesondere Fasern, Filamenten und Folien, nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Bilden einer Polymerlösung mit 5 bis 25 Masse-% Cellulose, 85 bis 65 Masse-% eines tertiären Aminoxids, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid, und 8 bis 16 Masse-% eines Nichtlösungsmittels für Cellulose, vorzugsweise Wasser, Verformen dieser Polymerlösung durch Pressen der Lösung durch Formdüsen, Verziehen des gebildeten Lösungsstrahls in einem nichtausfällenden Medium zwischen dem Düsenaustritt und dem Eintritt in ein Fällbad, Ausfällen des Cellulose-Formkörpers, Nachbehandeln und Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymerlösung mit 0,02 bis 30 Masse-% Poly-

alkylenimin der Formel



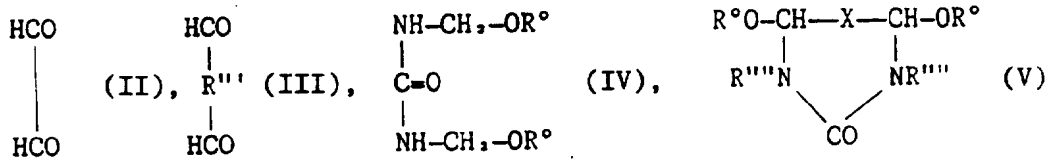
einsetzt, in der R Wasserstoff oder Methyl und m eine ganze Zahl in dem Bereich von 20 bis 20 000 bedeuten, und einen Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper ausfällt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper in Gegenwart von Wasser mit wenigstens einem Polyisocyanat der Formel

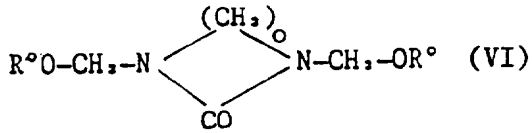


behandelt, in der R" einen aliphatischen oder aromatischen Rest mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeuten.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper in Gegenwart von Wasser mit einem mit den Iminogruppen des Polyalkylenimins reagierenden Mittel aus der Gruppe mit den Formeln



und



in denen o, R"', R"" und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R° Wasserstoff oder Methyl bedeutet, behandelt und durch Erhitzen auf eine Temperatur in dem Bereich von 95 bis 125 °C in Gegenwart eines Katalysators das Polyalkylenimin vernetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polyalkylenimin enthaltenden Cellulose-Formkörper auf eine Temperatur in dem Bereich von 100 bis 110 °C erhitzt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vernetzung in Gegenwart von Magnesiumsalz als Katalysator durchführt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Bildung der Polymerlösung

a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wässrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt,

b) die vorbehandelte Cellulose von der Flotte abtrennt, und

c) die abgetrennte Cellulose in eine Schmelze mit einem Molverhältnis N-Methylmorpholin-N-oxid zu Wasser in dem Bereich von 1: $\leq$ 1,2 bis 1: $\geq$ 0,8 einträgt und bis zum vollständigen Lösen schert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe c) ein durch Konzentrierung des bei der Verspinnung der Celluloselösung angefallenen Spinnbades erhaltenes Konzentrat einsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat auf wenigstens 86,7 Masser-% N-Methylmorpholin-N-oxid konzentriert wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stufe c) bei einer Temperatur in dem Bereich von 72 bis 95°C durchführt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulosesuspension während des Lösevorgangs unter Vakuum entgast.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit einem Cellulasegehalt in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 Masse-% durchführt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung bei einer Temperatur in dem Bereich von 30 bis 60°C durchführt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit einem Flottenverhältnis Cellulose/Wasser in dem Bereich von 1:3 bis 1:30 durchführt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung bei einem pH-Wert in dem Bereich von 4,5 bis 8 durchführt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose vor der enzymatischen Vorbehandlung unter Scherung in Wasser aufschlägt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Stufe b) abgetrennte Flotte nach Ergänzung der des verbrauchten Enzyms in die Stufe a) zurückführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatr ' Application No
PCT/DE 95/01535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D01F C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP,A,0 692 558 (HOECHST AG) 17 January 1996 see page 5, line 36 - line 42; claims 1,8 ---	1,2,4,5, 8
A	EP,A,0 181 249 (DU PIN CELLULOSE) 14 May 1986 see the whole document ---	13-23
A	DD,A,274 435 (VEB CHEMIEFASERKOMBINAT SCHWARZA " WILHELM PIECK ") 20 December 1989 see the whole document ---	14,15
A	DE,C,709 721 (I. G. FARBENINDUSTRIE AG) 17 July 1941 --- -/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 February 1996	23.02.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Tarrida Torrell, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic ' Application No
PCT/DE 95/01535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8901 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 89-004012 & JP,A,63 282 307 (KOHJIN KK) , 18 November 1988 see abstract ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7715 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 77-25880Y & JP,A,52 026 561 (NITTO SPINNING KK) , 28 February 1977 see abstract -----	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat · Application No
PCT/DE 95/01535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0692558	17-01-96	DE-A- 4422865	04-01-96
		CA-A- 2152976	31-12-95
EP-A-0181249	14-05-86	FR-A- 2571738	18-04-86
		JP-A- 61174414	06-08-86
DD-A-274435		NONE	
DE-C-709721		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat 'es Aktenzeichen
PCT/DE 95/01535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D01F C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP,A,0 692 558 (HOECHST AG) 17.Januar 1996 siehe Seite 5, Zeile 36 - Zeile 42; Ansprüche 1,8	1,2,4,5, 8
A	EP,A,0 181 249 (DU PIN CELLULOSE) 14.Mai 1986 siehe das ganze Dokument	13-23
A	DD,A,274 435 (VEB CHEMIEFASERKOMBINAT SCHWARZA " WILHELM PIECK ") 20.Dezember 1989 siehe das ganze Dokument	14,15
A	DE,C,709 721 (I. G. FARBENINDUSTRIE AG) 17.Juli 1941	

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16.Februar 1996	23.02.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Tarrida Torrell, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat 'es Aktenzeichen
PCT/DE 95/01535

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8901 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 89-004012 & JP,A,63 282 307 (KOHJIN KK) , 18.November 1988 siehe Zusammenfassung ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7715 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 77-25880Y & JP,A,52 026 561 (NITTO SPINNING KK) , 28.Februar 1977 siehe Zusammenfassung -----	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat... ...s Aktenzeichen
PCT/DE 95/01535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0692558	17-01-96	DE-A-	4422865	04-01-96
		CA-A-	2152976	31-12-95
EP-A-0181249	14-05-86	FR-A-	2571738	18-04-86
		JP-A-	61174414	06-08-86
DD-A-274435		KEINE		
DE-C-709721		KEINE		